# **EUROPEAN PATENT OFFICE**

# Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER

: 60030065

PUBLICATION DATE

: 15-02-85

APPLICATION DATE

: 29-07-83

APPLICATION NUMBER

: 58138776

APPLICANT: NIPPON TELEGR & TELEPH CORP < NTT>:

INVENTOR: OKADA TAKESHI:

INT.CL. : H01M 10/40

TITLE

: ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PURPOSE: To improve charge-discharge performance of a lithium electrode by adding quaternary ammonium salt having aromatic ring to electrolyte prepared by dissolving lithium salt in organic solvent.

> CONSTITUTION: Quaternary ammonium salt having at least one of aromatic rings is added to nonaqueous electrolyte for lithium battery prepared by dissolving lithium salt in organic solvent. For example, trimethyl-benzylammonium chloride is selected as quaternary ammonium salt, and its adding amount is limited to 0.2M maximum. By using this electrolyte, charge-discharge performance of lithium electrode is improved.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio



⑩ 日本国特許庁(JP)

@ 特許出願公開

#### @ 公開特許公報(A) 昭60 - 30065

審査請求 朱請求

@Int,Cl,1

庁内整理番号

@公開 昭和60年(1985)2月15日

H 01 M 10/48

8424-5H

発明の数 1 (全 6 頁)

の発明の名称 リチウム二次電池用電解液

@特 顧 昭58~138776

②出 願 昭58(1983)7月29日

識別記号

茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電 (6)発明者 話公社茨城電気通信研究所內

69条 明 老 茨城県那珂郡東語村大字白方字白根162番地 日本電信電

話公社茨城電気通信研究所內 **创杂 职 去** 武 司

茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電 話公社茨城電気通信研究所内

⑪出 願 人 日本電信電話公社 60代 理 人 弁理士 雨宮 正季

弱細套

発明の名称

リチウム二灰電池用電解液

体件提出の範疇

リナウム塩を有機溶媒に溶解させたリチウム電 **連用電解液において、弱配電解液の添加剤として** 少なくとも1個の芳香選を育する四級アンモニウ ム塩を用いたことを軽散とするリチウム二次電池 用電解液。

発明の詳細な説明

本発明はリチウム電池に思いる電解液に関する ものである。

リチウムを負極活物費として用いる電流は小型 、高エネルギ密度を有する電池として研究されて いるが、その二次化が大きな問題となっている。

二次化が可能な正極活物質として、VeOs、 V · O p 等の金属胶化物、T i S · 、Y S · 等の 眉状化会物が、LIとの間でトポケミカルな反応 をする化合物として知られており、現在束でチク

ン、ジルコエウム、ハフニウム、ニオビウム、ク ンタル、バナジウムの硫化物、セレン化物、テル

ル化物を用いた理他(米四幹計算4、088、0 52号明朝春参用)等が開示されている。 しかしながら、このような二次電池用圧核活物

質の研究に比して、Li極の充計性特性に関する研 究は充分とはいえず、リチウム二次電池実現のた めには、充敵電効率及びサイクル方命等の充放電 特性の良好な電解液の探査が重大な問題となって

いる。51種の充放電効率を向上させる試みとして は LiCiO4 /プロピレンカーポネイトにテトラ・n プチルアンモニウムクロライドとテトラグライ

ムを混合する試み (Pewer Sources 5. GG1頁, 7 カデミックプレス,1875 } 答が行われているが、 必ずしも充分とは言えず、さらに特性の優れたり チウム二次電池用電解液が求められている。

本知明は、このような現状に鑑みてなされたも のであり、その目的は、以後の充放電管性の優れ

35mm 60 - 30065 (2)

たりチウム二次電池用電解液を提供することにあ エ

したがって、本発明によるリチウム二枚電池周 部が流は、リチウム塩を有限高板に高距させたリ チウム電物周報版において、前程報能流が 対として、少なくとも1個の寿参型を有する四級 アンキニウム塩を用いたことを特徴とするもので ある。

本発明によれば、リチウム温を有機存媒に溶解 した電解液に、少なくとも1 個の 万委 現を有する アンモニウム 編を用いることにからいは他の充放 味せが良好なリチウム 二次電池を実現しえる。 本発明を更に押しく扱明する。

リテウム電池はリテウムを負換高物質とし、電 現化学取に搭修で、かつは「オオンと可提的な報 気化学取取を行う物質を正修語物質とする電池で あるが、本発明のよれば、リテウム進を実限線を に溶解した電解板の高加索として少なくと61 値 の事質現を有する認識アンキニウム維が用いるねる。 本発現によるリナウム二次 競渉の赤木智 添成。 別かられる音楽器帯域は、従来、この後の電域は、 頭がられる色の表は似かなども含ってもとい。 親えば、プロピレンカーボネイト、ラトラハイド ロフラン、ジラルスルキをシド、一ブケロラ クトン、ジオキソラン、13-ジメトキシエテン、 と・プチルテトラハイドロフランから国頭された1 様以以の音楽器が変わるととができ

さらに、接質であるリチウム担は前途の外拠的 並と関係程度されない。例えば「Lift」、Lift」、 blasts 、Lift」、Lift」、Cf SG sL CF GG Liから選択された「種原上のような、一般に 赤木理解技術指質として用いられるリチウム権を 有効に担いることができる。

本税別において前配許水電解後に抵加される応 割割は少なくとも1個の労を確を打す返職はアン キエウム限である。このような短級アンキェウム 煤としては、例えばトリノチルフェニルアンモニ ウム、トリノチルベンジルアンモニウムのシッドを アフェニルアンモニウム等の10分で化版。

度、(19、塩等の群から選択された一種以上を挙 びることができる。最近の国版アンモニのム性の 具体例としては、たとえばトリメテルフェニルア オニウムクロライド、トリメチルペンジルアンニル ニウムクロライド及びジノチルペンジルフェニル アンモニウムクロライドのなる群より選択され た一種以上を呼びることができ

弊水電解核に増加する四級アンモニウム塩の整 は0、2mを上限とするのが好ましい。6、2mを超える と、Liの主放電特性が変化する家があるからであ ま。

みぎに、本発明の実施例を説明する。

# 宏排例1

Pi極を特別版、対断にはを参照電極としてはを 別かた電池を描み、実施上には参加出させること により、LIMEの実践電特性表型とれ、電解版に は0.150 トリノチルペンジルアンセニウムタロラ イド ((CE) )。C. H. (GE) (E) 上口 LID (CE) プロビレンカーボネイトに発展とせたものを知い

### t.

適定は、まず0.5 m A / d の定電波で20分間、 14低上にいる折扇させ去電した状。0.5 m A / d の定電波で120分間、 の定電波で14個上に折出したいそに1・イオンとして放電するサイクル形容を行った。 土放電局車 14極回電空の変化より求め、P (極上に折出したい をいうインとして設電させるのに要した電気量 との比める電影した。

集 1 間はは「私の実験電勢中とライクル数の回転 を乗す間であり、関中へ(コ)は本発明の、1 を Licita / C.H.H.ドリナラルベンシルテンネーン人 リロライド/プロピレンカーボネイトを用いた場合の光放電等技を示したものである。(は)は 金銭的 1 相、Licita / プロピレンカーボネイトを 用いた場合の実験電件性を示したものである。

第1回から刺る様に、トリメチルベンジルアン モニウムクロライドを添加した電解液を使用する ことにより、UI棚の充放電時候以番しく向上して いる。

# 38 mm sn- 38065 (3)

# 実施例 2

電解液として1m トリノチルフュニルマンモニ ウムクロライド ((CBs)) s C o F s NCI) と語 LICIO。 そプロピンカーボネイトに溶解させ たものを取いた因外は実施側1 と同様にしてLiの 充数電枠機を破壊した。

那: 製は11 極の実故電効率とサイクル数の関係 を示す製工をり、22 中、23 は未発別の、1 F LiCics / 0.18 トリナナルフェニルアンモニウム クロライド/プロピレンカーボネイトを用いた場 会の到数電管性を示したものであり、(1 b) は参 多別の 1 B LiCio。/プロピレンカーボネイトを 用いた場合の実故電情性を示したものである。

第2回から利る様に、トリメチルフェニルアン モニウムクロライドを添加した電解液を使用する ことにより、11個の完放電特性は着しく向上している。

#### 本籍例3

世解液として、18 ジメテルベンジルフェニ

第3図から到る様に、ジメテルベンジルフェニルサンモニウムクロライドを抵加した電解液を使用することにより、LI機の完放管特性は著しく向トしている。

## 実施的 4

P1機を作用機、対極にLIを参照器機としている

用いた電池を組み、PL格上にLIを断出させること により、Li機の光放電特性を測定した。電解故に はO.IMの i リメナルベンジルアンモニウムクロラ イドとIPLICIO 4をプロピレンカーボネイトに絡 締させたものを用いた。

耐定は、まず5 mA/dの定電液で 1分間、Ft 権上にはを指出させ渡電した後、5 mA/dの定 電液でFt機上に折出した11を11・4 オンとして数 電するサイクル拡減を行った、光放電効率は、Ft 経の電位の変化より求め、Ft機上に折出した11を 11・4 オンとして数百さそのに受した電気量と の飲かる夢想した。

類4型は11体の反抗機動率とサイクル数の関係 を示す回であり、間中、(a) は本発明の、1.5 Licito \_ / 0.13+リナチルペンジルアンをよっか、 クロライド/プロセレンカーボネイトを用いた場合 の充計監督特性を示したものであり、(b) は夢 場別の1.8 Licito \_ / プロピレンカーボネイトを 用いた場合の支抗機特性を示したものである。

想る関から刺る様に、トリメチルベンジルアン

モニヴェクロライドを添加した電解液を使用する ことにより、LI機の充放電等性は者しく向上して いる。

## 家路例 5

電解液として、0.1 m トリメテルフェニルアン モエウムクロライドとIN LICIO。をプロピレンカーボネイトに溶解させたものを開いた以外は実施 例1 と同様にしてLiの充放電棒機を測定した。

第5間は1括の克放電効率とマイタが放り間係 を示す間であり、図中、(a) は不発明の、18 Lilla、40,111キリチルフェニルアンモニシム クロライド/プロピレンカーボネイトを用いた場 会の充放電報を示したものであり、(1) は参 労別の18 Licla、/プロピレンカーボネイトを 別いた場合の充放電報性を示したものである。

第5 図から判る様に、トリメチルフェニルブン モニゥムクロライドを添加した電解液を使用する ことにより、Li板の充放電荷性は着しく向上して いる

## 突路例.8

電解液として、0.1 N ジョチルベンジルフェニルアンモニウムタロライドと1Mの Licto。モブロビレンカーボネイトに溶解させたものを用いた以外は実施例もと同様にして、11の完放電特性を測定した。

第5回記は「他の記憶選挙とサイクル数の図券 完示す面であり、回巾、(a) は本発列の、1 II LICIO / (c) 118ジノナルペンジルフェニルアンを コウムタロライド/プロビレンカーボネイトを用 いた場合の記憶電停性を示したものであり、3 図中 (b) は世帯列の IB LICIO / プロビレンカー ボオイトを用いた場合の主教電停性を示したもの である。

那 6 町から刺る様に、ジメチルペンジルフェニ ルアンモニウムクロライドを協加した電解液を使 用することにより、LI機の充放電枠性は著しく同 上している。

金書祭

新展報 60- 30065 (4)

本類別の効果を明らかにするため、おお割とし て以下の実験を行った。

電販産として、0.1 H のタトラs・フラルアンを
つまっちょうに対象では100 LICIO。をプロ・ビレンカ
ーポネミトに関節させたものを用いた設外は実施
例と同窓にして、い場の方法設帯を他名割立した。
明一窓はは場合が配準をよったものであり、()
は12 LICIO 、プロビレンカーはカールを
の地域を報告を示したものである。 切り組まるように
の地域を報告を示したものである。 切り組みなように、テトラロ・ブラルアンマスッカのロ
タイドを協加した所では、解的加に比して特性は
向上しているが、秀老説を考する国数フンをよっ
向上しているが、秀老説を考り、特徴となったいること

# が判る。

電解液として、0.1 H トリメチルベンジルアン モニウムクロライドと0.75H の LICIO<sub>4</sub> をェ・ブ

チロラクトンに溶解させたものを用いた以外は実 筋綱(と同様にしてLiの充肢無特性を測定した。

類 8 間比は低の放送電効率 セサイクル数の関係 を示す間であり、図か (a) は本発明の、8.75 MLICIO / 8.18 トリィテル・バングルアンモェウム クロライド/ 7 ープテロラクトンを用いた場合の 充放電料性を示したものであり、(b) は参考例 の8.75mLCIO / 7 ープチロラクトンを形かた場 企の出版機能を示したものである。

第5 捌から刺る様に、トリメチルペンジルアン モニウムクロライドを添加した電解液を使用する ことにより、LI板の充放電特性は楽しく向上して いる。

以上の説明から明らかなように、本教明によれ は、リチウム場を有機溶媒に溶解させた非本解解 液において、少なくとも1 間の芳素現を有する回 級アンセニウム塩を添加剤として用いる事により、 し 1 域の光光観発性の膨化たリチウム二次電池四 非水電解を使扱する事ができる。

## 御雨の新単な説明

第1関から第6度及び第2図は未発明による電 解液を用いた場合の11個の充放電効率とサイクル 数の関係を示す図であり、第7図は参考例の11極 の充放電効率とサイクル数の関係を示す図である。

出潮人代理人

T 2: 2: 25











